

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DE 693 095 PTO  
09/87/7259  
06/11/01

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 27 995.3

**Anmeldetag:** 9. Juni 2000

**Anmelder/Inhaber:** Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

**Bezeichnung:** Ionische Flüssigkeiten II

**IPC:** C 07 F, C 07 D, H 01 M

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 29. März 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

*Ebert*

**Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung**

**64271 Darmstadt**

**Ionische Flüssigkeiten II**

## **Ionische Flüssigkeiten II**

Die Erfindung betrifft ionische Flüssigkeiten zur Anwendung in elektrochemischen Zellen und organischen Synthesen.

5 Lösungsmittelfreie ionische Flüssigkeiten oder bei „Raumtemperatur geschmolzene Salze“ wurden erstmals in US 2446331 beschrieben. Das Problem dieser starken Lewis-Säuren ist die Bildung giftiger Gase bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit.

10 Lange Zeit wurden Verbindungen um  $\text{AlCl}_3$  und 1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMI) chlorid untersucht. Wilkes und Zaworotko stellten 1992 in J. Chem. Soc., Chem. Commun., S. 965 neue Lösungsmittelfreie ionische Flüssigkeiten, EMI  $\text{BF}_4^-$  und EMI  $\text{O}_2\text{CCH}_3$ , vor. Allerdings sind diese Verbindungen für den Einsatz als Elektrolyt 15 in elektrochemischen Zellen ungeeignet, da die  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{CH}_3\text{C}_2^-$  Anionen schon bei relativ niedrigen Potentialen oxidiert werden.

20 In DE 196 41 138 wird eine neue Klasse von Leitsalzen, die Lithium-fluoralkylphosphate, beschrieben. Diese Salze zeichnen sich durch eine hohe elektrochemische Stabilität und geringe Hydrolyseneigung aus (M. Schmidt et al. 10<sup>th</sup> International Meeting on Lithium Batteries, Como 2000). Bei Zyklisierungsversuchen haben diese Verbindungen besonders gute Ergebnisse gezeigt und sich als besonders stabil erwiesen.

25 In US 5827602 wird der Einsatz ionische Flüssigkeiten aus der Gruppe der Pyridinium-, Pyridazinium-, Pyrimidinium-, Pyrazinium-, Imidazolium-, Pyrazolium-, Thiazolium-, Oxazolium- und Triazoliumsalze in elektrochemischen Zellen beschrieben, die Imide oder Methanide als Anionen enthalten. Diese ionischen Flüssigkeiten sind durch gute 30 Leitfähigkeiten für diese Anwendung besonders geeignet. Der entscheidende Nachteil besteht in der teuren Synthese der Rohstoffe, insbesondere der Anionen.

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ionische Flüssigkeiten zur Verfügung zu stellen, die einen großen Flüssig-

- 2 -

keitsbereich, eine hohe thermische Stabilität und geringe Korrosivität sowie kostengünstiger synthetisierte Anionen aufweisen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel

5

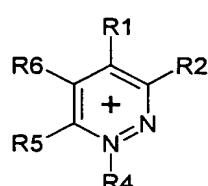
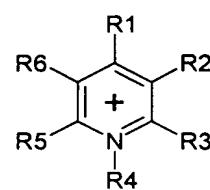


worin bedeuten:

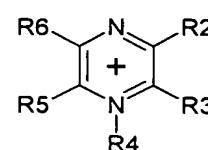
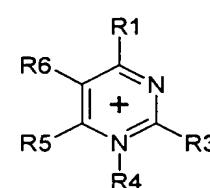
10



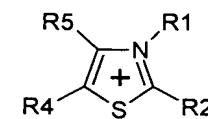
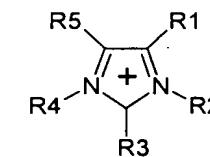
ein Kation ausgewählt aus der Gruppe



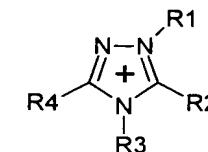
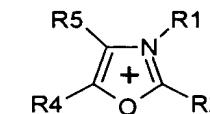
15



20



25



30

wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

35

- H,

- Halogen,

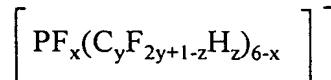
- Alkylrest ( $C_1$  bis  $C_8$ ) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl,  $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ,  $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$  mit  $1 < n < 6$  und  $0 < x \leq 13$  substituiert sein kann

5

und

A<sup>-</sup> ein Anion ausgewählt aus der Gruppe

10



mit  $1 \leq x < 6$   
 $1 \leq y \leq 8$  und  
 $0 \leq z \leq 2y+1$

15

Diese ionischen Flüssigkeiten sind als Lösungsmittel in der organischen Synthese, aber auch für den Einsatz in elektrochemischen Zellen geeignet. Zudem sind die ionischen Flüssigkeiten für den Einsatz in der Katalyse von chemischen Reaktionen geeignet. Außerdem können sie als inertes Lösungsmittel für hochreaktive Chemikalien verwendet werden. Ein weiteres Gebiet ist die Verwendung als hydraulische Flüssigkeit.

20

Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen durch den Einsatz perfluorierter Alkylketten hydrophob sind, wobei längerkettige perfluorierte Alkylketten bevorzugt sind. Durch die wasserfreie Synthese wird zudem der unerwünschte Eintrag von Wasser in das System minimiert.

25

Überraschend wurde gefunden, daß die ionischen Flüssigkeiten den Aluminium-Stromkollektor, der üblicherweise in elektrochemischen Zellen verwendet wird, nicht korrodieren, sondern sogar passivieren. Damit kann die Zyklenstabilität erhöht werden. Außerdem konnte eine verbesserte thermische Stabilität des Systems durch den Einsatz ionischer Flüssigkeiten festgestellt werden.

30

35

5 Es wurde gefunden, daß durch den Zusatz von Lösungsmitteln mit niedriger Viskosität die Leitfähigkeit verbessert werden kann. Eine niedrige Viskosität mit hoher Leitfähigkeit ist für den Einsatz in elektrochemischen Zellen Voraussetzung. Die erfindungsgemäß Verbindungen weisen einen großen Flüssigkeitsbereich auf, so daß sie für diese Anwendungen besonders geeignet sind.

10 Für die Anwendung in Doppelschichtkondensatoren ist eine hohe Leitfähigkeit Voraussetzung. Die erfindungsgemäß Verbindungen erfüllen dieses Kriterium und können daher allein oder in Mischungen mit anderen Lösungsmitteln oder Leitsalzen eingesetzt werden. Geeignet sind Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe organischer Carbonate (z.B. Ethylencarbonat, Propylencarbonat und deren Derivate, Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Methylethylcarbonat usw.), organischer Carbonsäureester (z.B.  $\gamma$ -Butyrolacton, Methylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Ethylpropionat, Methylpropionat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat usw.), organischer Carbonsäureamide (z.B. Dimethylformamid, Methylformamid, Formamid usw.), organischer Ether (z.B. 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, Tetrahydrofuranderivate, 1,3-Dioxolan, Dioxan, Dioxolanderivate usw.) oder andere aprotische Lösungsmittel (z.B. Acetonitril, Sulfolan, Dimethylsulfoxid, Nitromethan, Phosphorsäuretriester, Trimethoxymethan, 3-Methyl-2-oxazolidinon usw.). Lösungsmittelgemische, wie z.B. Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (EC/DMC) können ebenfalls verwendet werden.

15 Die erfindungsgemäß Verbindungen können in Elektrolyten mit herkömmlichen Leitsalzen verwendet werden. Geeignet sind z.B. Elektrolyte mit Leitsalzen ausgewählt aus der Gruppe  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  oder  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  und deren Mischungen. Die Elektrolyte können auch organische Isocyanate (DE 199 44 603) zur Herabsetzung des Wassergehaltes enthalten. Ebenso können die Elektrolyte organische Alkalialze (DE 199 10 968) als Additiv enthalten. Geeignet sind Alkaliborate der allgemeinen Formel



worin,

m und p 0, 1, 2, 3 oder 4 mit  $m+p=4$  und  
 $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind,

5

gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt mit-  
einander verbunden sind,

10

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen  
oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes haben,  
oder

15

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen  
Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenan-  
threnyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal  
substituiert sein kann, haben oder

20

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocy-  
clischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder  
Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal  
substituiert sein kann, haben oder

25

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen  
Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren  
oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein-  
bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

30

haben und

Hal F, Cl oder Br

und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert

sein kann, bedeuten. Ebenso geeignet sind Alkalialkoholate der all-  
gemeinen Formel

35

$\text{Li}^+ \text{OR}^-$

worin R

die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Di-carbon- oder Sulfonsäurerestes hat, oder

5 die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

10 die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

15 die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

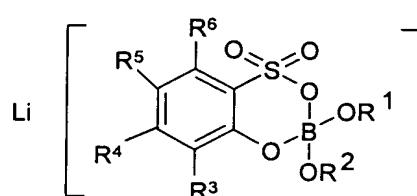
15 hat und

Hal F, Cl, oder Br,

und

20 A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann.

Auch Lithiumkomplexsalze der Formel



30 wobei

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C<sub>1</sub> bis

$C_6$ ), Alkoxygruppen ( $C_1$  bis  $C_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

5 oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_6$ ), Alkoxygruppen ( $C_1$  bis  $C_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

10 oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxylbenzoecarboxyl, Hydroxyl-naphthalincarboxyl, Hydroxylbenzoesulfonyl und Hydroxylnaphthalin-sulfonyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_6$ ), Alkoxygruppen ( $C_1$  bis  $C_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

15  $R^3$ - $R^6$  können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

20 1. Alkyl ( $C_1$  bis  $C_6$ ), Alkyloxy ( $C_1$  bis  $C_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br)

2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen

25 Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_6$ ), Alkoxygruppen ( $C_1$  bis  $C_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

30 Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_6$ ), Alkoxygruppen ( $C_1$  bis  $C_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

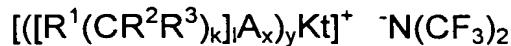
35 die über folgendes Verfahren (DE 199 32 317) dargestellt werden

a) 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfonsäure versetzt wird,

b) das Zwischenprodukt aus a) mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, filtriert und fraktioniert destilliert wird,

c) das Zwischenprodukt aus b) mit Lithiumtetramethanolat-borat(1-), in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und daraus das Endprodukt isoliert wird, können im Elektrolyten enthalten sein.

5 Ebenso können die Elektrolyte Verbindungen der folgenden Formel (DE 199 41 566)



wobei

10  $Kt = N, P, As, Sb, S, Se$

  $A = N, P, P(O), O, S, S(O), SO_2, As, As(O), Sb, Sb(O)$

$R^1, R^2$  und  $R^3$  gleich oder verschieden

15 H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl  $C_nH_{2n+1}$ , substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkenyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkinyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Cycloalkyl  $C_mH_{2m-1}$ , ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubstituiertes Heteroaryl,

20  25 A kann in verschiedenen Stellungen in  $R^1, R^2$  und/oder  $R^3$  eingeschlossen sein,

  $Kt$  kann in cyclischen oder heterocyclischen Ring eingeschlossen sein,

30 die an  $Kt$  gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein  
mit

$n = 1-18$

35  $m = 3-7$

$k = 0, 1-6$

- 9 -

$l=1$  oder  $2$  im Fall von  $x=1$  und  $1$  im Fall  $x=0$

$x= 0,1$

$y= 1-4$

5

bedeuten, enthalten. Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalialkalisch der allgemeinen Formel

10

$D^+ N(CF_3)_2$  (II)

mit  $D^+$  ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel mit einem Salz der allgemeinen Formel

15

$[(R^1(CR^2R^3)_k)_lA_x]_yKt]^+ E$  (III)

wobei

$Kt$ ,  $A$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $k$ ,  $l$ ,  $x$  und  $y$  die oben angegebene Bedeutung haben und

20

$EF^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$  oder  $PF_6^-$

bedeutet, umgesetzt wird.

Aber auch Elektrolyte enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (DE 199 53 638)

25

$X-(CYZ)_m-SO_2N(CR^1R^2R^3)_2$

mit

30

$X$   $H$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $C_nF_{2n+1}$ ,  $C_nF_{2n-1}$ ,  $(SO_2)_kN(CR^1R^2R^3)_2$

$Y$   $H$ ,  $F$ ,  $Cl$

$Z$   $H$ ,  $F$ ,  $Cl$

35

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$   $H$  und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Cycloalkyl

$m$  0-9 und falls  $X=H$ ,  $m\neq 0$

- 10 -

n 1-9

k 0, falls m=0 und k=1, falls m=1-9,

5 hergestellt durch die Umsetzung von teil- oder perfluorierten Alkysulfonylfluoriden mit Dimethylamin in organischen Lösungsmitteln sowie Komplexsalze der allgemeinen Formel (DE 199 51 804)



10 worin bedeuten:

x, y 1, 2, 3, 4, 5, 6

  $M^{x+}$  ein Metallion

15 E eine Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe

$BR^1R^2R^3$ ,  $AlR^1R^2R^3$ ,  $PR^1R^2R^3R^4R^5$ ,  $AsR^1R^2R^3R^4R^5$ ,  $VR^1R^2R^3R^4R^5$ ,

20  $R^1$  bis  $R^5$  gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

eines Halogens (F, Cl, Br),

25 eines Alkyl- oder Alkoxyrestes ( $C_1$  bis  $C_8$ ) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann,

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_8$ ) oder F, Cl, Br substituiert sein kann

30 eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_8$ ) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, haben können und

35 Z  $OR^6$ ,  $NR^6R^7$ ,  $CR^6R^7R^8$ ,  $OSO_2R^6$ ,  $N(SO_2R^6)(SO_2R^7)$ ,  $C(SO_2R^6)(SO_2R^7)(SO_2R^8)$ ,

OCOR<sup>6</sup>, wobei

R<sup>6</sup> bis R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

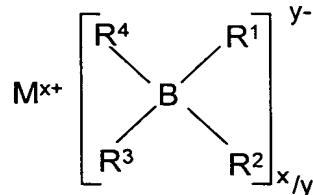
5

eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> haben, hergestellt durch Umsetzung von einem entsprechenden Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvenz-Adukt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-Imid, -Methanid oder -Triflat, können verwendet werden.

10

Auch Boratsalze (DE 199 59 722) der allgemeinen Formel

15



worin bedeuten:

20

M ein Metallion oder Tetraalkylammoniumion

x,y 1, 2, 3, 4, 5 oder 6

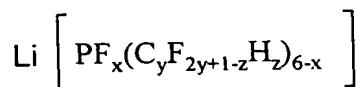
25

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbundener Alkoxy- oder Carboxyreste (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) können enthalten sein. Hergestellt werden diese Boratsalze durch Umsetzung von Lithiumtetraalkoholatborat oder einem 1:1 Gemisch aus Lithiumalkoholat mit einem Borsäureester in einem aprotischen Lösungsmittel mit einer geeigneten Hydroxyl- oder Carboxylverbindung im Verhältnis 2:1 oder 4:1.

30

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Elektrolyte eingesetzt werden, die Lithiumfluoralkylphosphate der allgemeinen Formel (I)

35

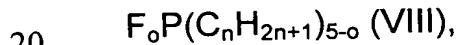
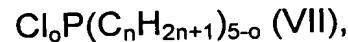
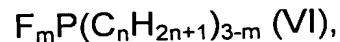
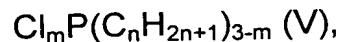
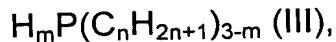


mit  $1 \leq x < 6$

5  $1 \leq y \leq 8$  und  
 $0 \leq z \leq 2y+1$

enthalten.

10 Das Verfahren zur Herstellung von Lithiumfluoralkylphosphaten der allgemeinen Formel (I) ist dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel



in denen jeweils

$0 \leq m \leq 2$ ,  $3 \leq n \leq 8$  und  $0 \leq o \leq 4$  bedeutet,

25 durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff fluoriert wird, das so erhaltene Gemisch der Fluorierungsprodukte durch Extraktion, Phasentrennung und/oder Destillation aufgetrennt wird, und das so erhaltene fluorierte Alkylphosphoran in einem aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß mit Lithiumfluorid umgesetzt wird, und das so erhaltene Salz der allgemeinen Formel (I) nach den üblichen Methoden gereinigt und isoliert wird.

35 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Elektrolyte für elektrochemische Zellen eingesetzt werden, die Anodenmaterial, bestehend aus beschichteten Metallkernen, ausgewählt aus der Gruppe Sb, Bi, Cd, In, Pb, Ga und Zinn oder deren Legierungen, enthalten

(DE 100 16 024). Das Verfahren zur Herstellung dieses Anodenmaterials ist dadurch gekennzeichnet, daß

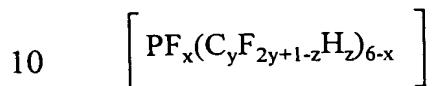
- 5 a) eine Suspension oder ein Sol des Metall- oder Legierungskerns in Urotropin hergestellt wird,
- b) die Suspension mit Kohlenwasserstoffen mit C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> emulgiert werden,
- 10 c) die Emulsion auf die Metall- oder Legierungskerne aufgefällt werden und
- d) durch Temperung des Systems die Metallhydroxide bzw. -oxihydroxide in das entsprechende Oxid übergeführt werden.

15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Elektrolyte für elektrochemische Zellen eingesetzt werden, mit Kathoden aus gängigen Lithium-Interkalations und Insertionsverbindungen aber auch mit Kathodenmaterialien, die aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Metalloxiden (DE 199 22 522) be-  
20 schichtet sind, indem die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, die Suspension mit einer Lösung einer hydroli-  
sierbaren Metallverbindung und einer Hydrolyselösung versetzt und danach die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gege-  
benenfalls calciniert werden. Sie können auch aus Lithium-Mischoxid-  
Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Polymeren  
25 (DE 199 46 066) beschichtet sind, erhalten durch ein Verfahren, bei dem die Partikel in einem Lösungsmittel suspendiert werden und anschließend die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und ge-  
benenfalls calciniert werden. Ebenso können die erfindungsgemäßen Verbindungen in Systemen mit Kathoden eingesetzt werden, die aus Lithium-Mischoxid-Partikeln bestehen, die mit Alkalimetallverbindun-  
30 gen und Metalloxiden ein- oder mehrfach beschichtet sind (DE 100 14 884). Das Verfahren zur Herstellung dieser Materialien ist da-  
durch gekennzeichnet, daß die Partikel in einem organischen Lö-  
sungsmittel suspendiert werden, eine Alkalimetallsalzverbindung  
35 suspendiert in einem organischen Lösungsmittel zugegeben wird, Metalloxide gelöst in einem organischen Lösungsmittel zugegeben

werden, die Suspension mit einer Hydrolyselösung versetzt wird und anschließend die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und calciniert werden.

5 Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert.

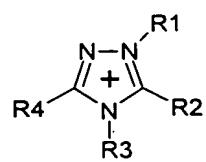
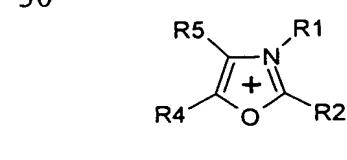
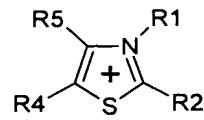
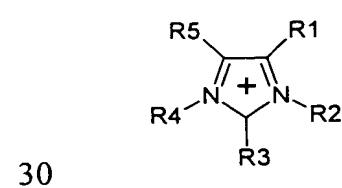
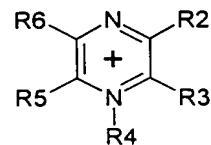
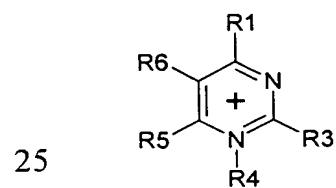
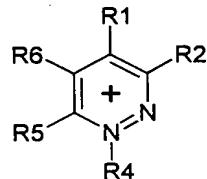
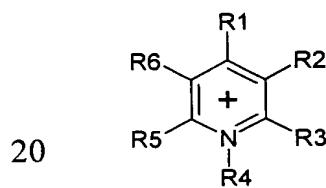
Zur Darstellung des Anions ausgewählt aus der Gruppe



mit  $1 \leq x < 6$   
 $1 \leq y \leq 8$  und  
 $0 \leq z \leq 2y+1$

wird ein bekanntes Verfahren aus DE 196 411 38 verwendet.

15 Zur Darstellung des Kations ausgewählt aus der Gruppe



35 wird ein bekanntes Verfahren aus US 5827602 verwendet. Die Edukte werden in einem aprotischen organischen Lösungsmittel, bei

- 15 -

Temperaturen im Flüssigkeitsbereich des Lösungsmittels, ca. 0,5 bis 12 Stunden, bevorzugt 1-4 Stunden, umgesetzt.

5 Zur Entfernung der Nebenprodukte wird auf bis zu  $-30^{\circ}\text{C}$ , z.B. bei LiCl als Nebenprodukt auf  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$ , gekühlt und das ausfallende Nebenprodukt abfiltriert, bevorzugt vakuumfiltriert.

10 Das Lösungsmittel/Produkt-Gemisch kann direkt im Elektrolyten eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann auch das Lösungsmittel abdestilliert und das erhaltene Produkt getrocknet werden, um in den angegebenen Anwendungen eingesetzt zu werden.

15

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

20

25

30

35

## Beispiele

5

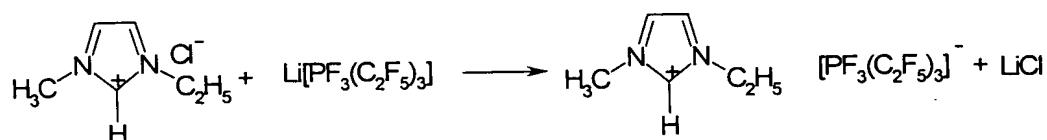
### Beispiel 1

10

Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat

15

Lithium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat wird nach DE 196 411 38 synthetisiert. Das Produkt wird in Acetonitril nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:



20

Die Reaktionsmischung wird unter Kühlung über eine Glasfritte vaku umfiltriert, um das als Nebenprodukt gebildete LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abdestilliert und das erhaltene 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat im Vakuum getrocknet.

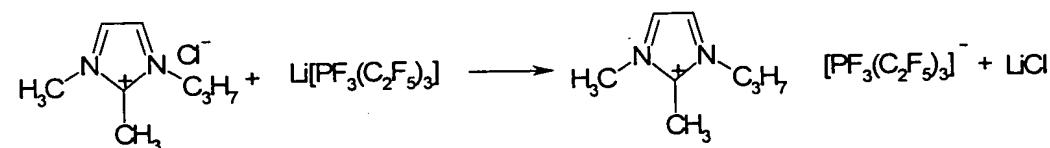
### Beispiel 2

25

Synthese von 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat

30

Lithium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat wird nach DE 196 411 38 synthetisiert. Das Produkt wird in Acetonitril nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:



35

Die Reaktionsmischung wird unter Kühlung über eine Glasfritte vaku umfiltriert, um das als Nebenprodukt gebildete LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abdestilliert und das erhaltene 1,2-

- 17 -

dimethyl-3-propylimidazolium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat im Vakuum getrocknet.

5

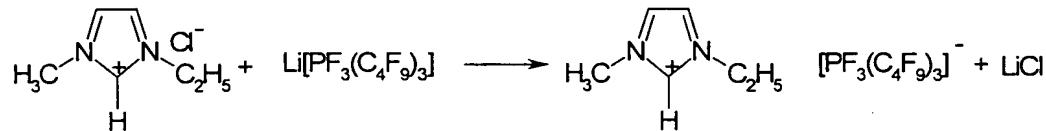
Beispiel 3

Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(nonafluorbutyl)trifluorphosphat

10

Lithium tris(nonafluorbutyl)trifluorphosphat wird analog Lithium-tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat synthetisiert. Das Produkt wird in Acetonitril nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:

15



20

Die Reaktionsmischung wird unter Kühlung über eine Glasfritte vakuumbfiltriert, um das als Nebenprodukt gebildete LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abdestilliert und das erhaltene 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(nonafluorbutyl)trifluorphosphat im Vakuum getrocknet.

25

30

35

## Patentansprüche

5

### 1. Ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel



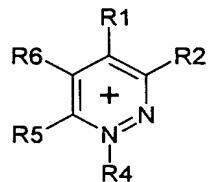
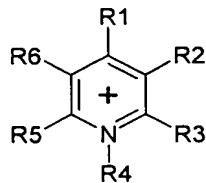
10

worin bedeuten:

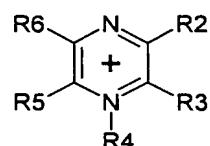
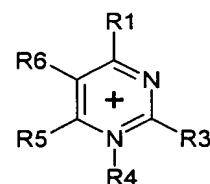
10

$K^+$  ein Kation ausgewählt aus der Gruppe

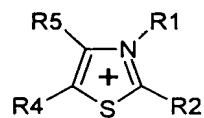
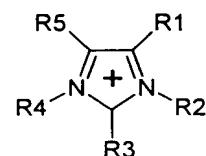
15



20



25



30

wobei  $R^1$  bis  $R^5$  gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

- H,

35

- Halogen,

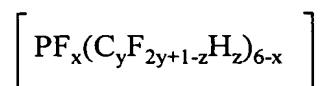
- Alkylrest ( $C_1$  bis  $C_8$ ) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl,  $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ,  $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$  mit  $1 < n < 6$  und  $0 < x \leq 13$  substituiert sein kann

5

und

$A^-$  ein Anion ausgewählt aus der Gruppe

10



und  $1 \leq x < 6$   
 $1 \leq y \leq 8$  und  
 $0 \leq z \leq 2y+1$

15

2. Verwendung ionische Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert in elektrochemischen Zellen mit verbesserter thermischer Stabilität, geringerer Korrosivität und einem größeren Flüssigkeitsbereich.

20

3. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert in Superkondensatoren.

4. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert als Lösungsmittel und in der Katalyse von chemischen Reaktionen.

25 5. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert als hydraulische Flüssigkeit.

30

35

- 20 -

## **Zusammenfassung**

5

Die Erfindung betrifft ionische Flüssigkeiten zur Anwendung in elektrochemischen Zellen und für organische Synthesen.

10

15

20

25

30

35